



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 48 702 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 K 5/13
C 08 K 5/49
C 08 K 5/3472
C 08 L 75/04
C 08 J 5/00

⑲ Aktenzeichen: 101 48 702.9
⑳ Anmeldetag: 2. 10. 2001
㉓ Offenlegungstag: 10. 4. 2003

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Hackl, Christa, 49152 Bad Essen, DE; Malz, Hauke,
Dr., 49356 Diepholz, DE; Flug, Thomas, 49419
Wagenfeld, DE; Rybicki, Sylvia, 49179
Ostercappeln, DE; Hünninger, Ursula, 49356
Diepholz, DE; Brey, Thomas, 49356 Diepholz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Stabilisatorengemisch und stabilisierte Polyurethane

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorengemisch, enthaltend ein Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), einen UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv), und Polyurethane, enthaltend vorstehend genanntes Stabilisatorengemisch.

DE 101 48 702 A 1

DE 101 48 702 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorengemisch, enthaltend ein Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), einen UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv), sowie dessen Verwendung zur Stabilisierung von Polyurethane. Die Erfindung betrifft ferner Polyurethane, enthaltend vorstehend genanntes Stabilisatorengemisch.
- [0002] Polyurethane, insbesondere thermoplastische Polyurethane (nachstehend als TPU bezeichnet), werden im allgemeinen mit Thermo- und UV-Stabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren.
- [0003] Eine Gruppe möglicher UV-Stabilisatoren sind UV-Absorber, die energiereiches UV-Licht absorbieren und Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z. B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, Diarylbutadiene sowie der Benzotriazole.
- [0004] Eine weitere Klasse der UV-Stabilisatoren sind die sterisch gehinderten Amine, auch bekannt als Hindered Amine Light Stabilisatoren (HALS). Die Aktivität der HALS beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als effiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere.
- [0005] Im allgemeinen werden die oben beschriebenen Stabilisatoren in Abmischungen eingesetzt. So können z. B. UV-Absorber mit phenolischen Stabilisatoren kombiniert werden oder UV-Absorber mit HALS-Verbindungen, HALS-Verbindungen mit phenolischen Stabilisatoren und auch Kombinationen aus HALS, UV-Absorber und phenolischen Stabilisatoren.
- [0006] US 5824738 beschreibt die Verwendung einer solchen Mischung aus Antioxidant, UV-Absorber und HALS zur Stabilisierung von Thermoplastischem Polyurethan.
- [0007] Allerdings hat sich gezeigt, dass besonders Stabilisatorengemische zur UV-Stabilisierung, welche eine UV-Absorber-Komponente enthalten, dazu neigen, die zu stabilisierenden Polyurethane schon vor der Belichtung zu vergilben. Diese Gelbfärbung, so gering sie auch sein mag, ist unerwünscht und führt zu einer Zurückweisung des Produktes.
- [0008] Ein weiteres Problem von Stabilisatoren ist ihr Migrationsverhalten, d. h. z. B. ihre Flüchtigkeit und ihre Tendenz zum Ausblühen. Bei letzterem kommt es zu sichtbaren Belägen des Stabilisators auf der Oberfläche des Werkstücks. Der Stabilisator ist so dem Werkstück entzogen und kann nicht mehr wirken. Zudem führen derartige Beläge aufgrund der optischen Beeinträchtigung des Werkstückes oft zu Kundenreklamationen. Besonders bei dicken Werkstücken mit kleinem Oberflächen/Volumen-Verhältnis ist dies ein Problem.
- [0009] Flüchtigkeit der Stabilisatoren hingegen wird dann ein relevantes Problem, wenn das Oberflächen/Volumenverhältnis groß wird. Der Stabilisator verdampft aus dem Kunststoff, der somit ungeschützt durch das UV-Licht geschädigt wird. Durch dieses sogenannte "Fogging" kann bei besonderen Anwendungen z. B. im Automobilinnenbereich der sich verflüchtigende Anteil der UV-Stabilisierung dazu führen, dass die Grenzwerte des Kunden bezüglich der Gesamtmenge an flüchtigen Bestandteilen überschritten und der Kunststoff somit zurückgewiesen wird.
- [0010] Polyurethane werden im allgemeinen aufgebaut aus einem Isocyanat und einem Polyol, z. B. einem Polyetherol oder einem Polyesterol und gegebenenfalls aus einem Kettenverlängerer, z. B. einem niedermolekularen Diol. Die Wahl des Polyols besitzt hierbei im allgemeinen eine entscheidende Rolle bei der Stabilität des Produktes. So sind Polyesterole zwar oxidativ sehr stabil, neigen aber zur Hydrolyse. Diese Hydrolyseempfindlichkeit kann durch die falsche Wahl der Stabilisatoren noch verstärkt werden. Polyetherole wiederum sind hydrolytisch stabil, sind aber oxidationsempfindlicher. Ferner hat auch die Wahl der Härte des Produktes einen Einfluss auf die Oxidationsempfindlichkeit des Polyurethans. So sind z. B. weiche Polyetheroltypen oxidationsempfindlicher als harte Polyetheroltypen.
- [0011] Letztlich ist es wichtig für die Handhabbarkeit eines Stabilisatorgemisches, dass es auf verschiedene Weise eingearbeitet werden kann, um eine möglichst große Flexibilität zu besitzen; z. B. sollte es möglich sein, den Stabilisator als Konzentrat bei der Herstellung der Fertigteile, z. B. bei einem Spritzguss und/oder Extrusionsprozess zuzudosieren, wobei eine homogene Verteilung im Produkt gewährleistet sein muss. Genauso sollte es möglich sein, bei der Herstellung des Polyurethans z. B. im Bandverfahren oder bei einer reaktiven Extrusion die Einzelkomponenten der Stabilisatormischung zur Reaktionsmischung zuzugeben. Hierbei ist es wichtig, dass das Material schnell und homogen eingearbeitet werden kann, nicht in der Dosiereinheit verklebt, und keine flüchtigen Bestandteile enthält, welche bei der Verarbeitung zu Problemen bei der Arbeitsplatzhygiene bzw. Sicherheitsproblemen wie Explosionsschutz führen.
- [0012] Aufgabe der Erfindung war es somit, ein Stabilisatorengemisch für Polyurethane, bevorzugt für thermoplastische Polyurethane, bereit zu stellen, das
- die Vergilbung des TPU bei UV-Bestrahlung z. B. durch Sonnenlicht verringert;
 - zu einer geringen Ausgangsvergilbung der Produkte führt;
 - sowohl in Polyether- als auch in Polyester-TPU einsetzbar ist;
 - sowohl in harten wie weichen TPU-Typen eingesetzt werden kann;
 - während der Synthese, während der Verarbeitung oder als Konzentrat zu dem zu stabilisierenden Kunststoff gegeben werden kann und
 - ausblühfrei und foggingarm ist.
- [0013] Die Aufgabe konnte gelöst werden durch ein Gemisch, enthaltend ein Antioxidans, eine HALS-Verbindung, einen UV-Absorber und eine Phosphorverbindung.
- [0014] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Stabilisatorengemisch, enthaltend
- (I) ein Antioxidans,
 - (II) eine HALS-Verbindung,
 - (III) einen UV-Absorber und
 - (IV) eine Phosphorverbindung.

[0015] Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Stabilisatoren­gemisches zur Stabilisie­ rung, bevorzugt zur UV-Stabilisierung, von kompakten und zelligen Polyurethanen, bevorzugt von thermoplastischen Polyurethanen.

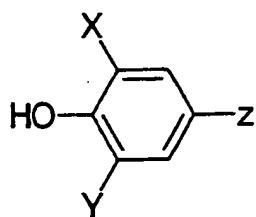
[0016] Ebenfalls sind Gegenstand dieser Erfindung Polyurethane, bevorzugt thermoplastischen Polyurethane, die das erfindungsgemäße Stabilisatoren­gemisch enthalten.

[0017] Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane und deren Verwendung zur Herstellung von Formgegenständen.

[0018] Als Antioxidantien, welche die Komponente (i) im Stabilisatoren­gemisch darstellen, sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Stabilisatoren­gemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien (i), insbesondere die phenolischen Antioxi­ dantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700 g/mol auf. Ebenso ist es bevorzugt, dass die Molmasse der Antioxidantien (i) kleiner als 5000 g/mol, besonders bevorzugt unter 1500 g/mol liegt. Ferner be­ sitzen die Antioxidantien (i) bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C, besonders bevorzugt von kleiner 130°C. Weiterhin werden besonders bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (i) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.

[0020] Die vorstehend genannten Randbedingungen bezüglich Molmasse und Schmelzpunkt stellen sicher, dass das Antioxidans sich auch bei großen Oberfläche/Volumen Verhältnissen nicht verflüchtigt und dass bei der Synthese das Antioxidans gleichmäßig und homogen in das TPU eingearbeitet werden kann. Beispiele für geeignete phenolische An­ tioxidantien sind Moleküle, welche die Struktur 1 als Wirkstoffgruppe enthalten.



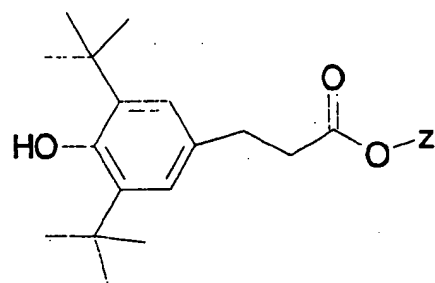
1

in der

X und Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und

Z eine kovalente Bindung ist, über die die Wirkstoffgruppe mit dem restlichen Molekül des Antioxidans (i) verbunden ist.

[0021] Bevorzugt eingesetzt als phenolisches Antioxidans (i) werden solche Verbindungen, die den Rest 2 enthalten,



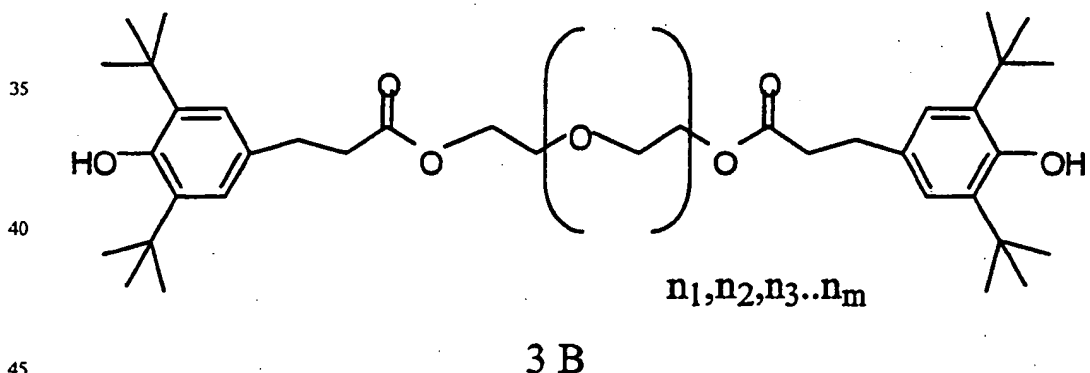
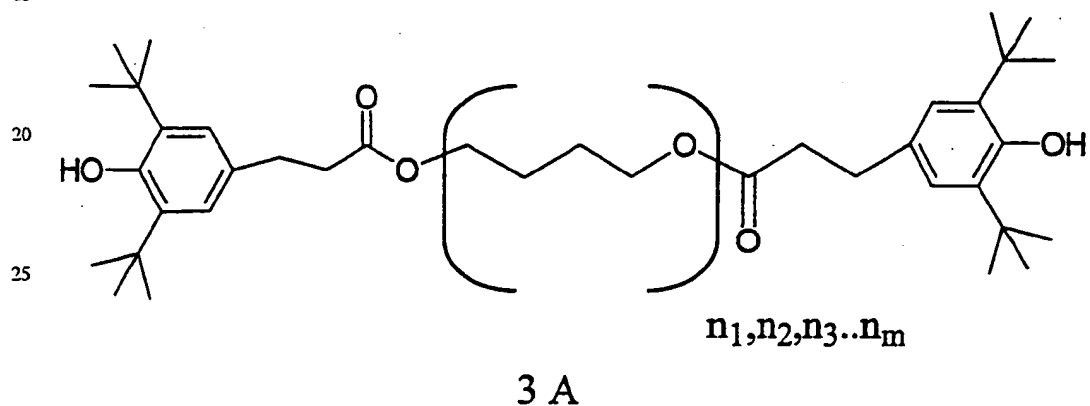
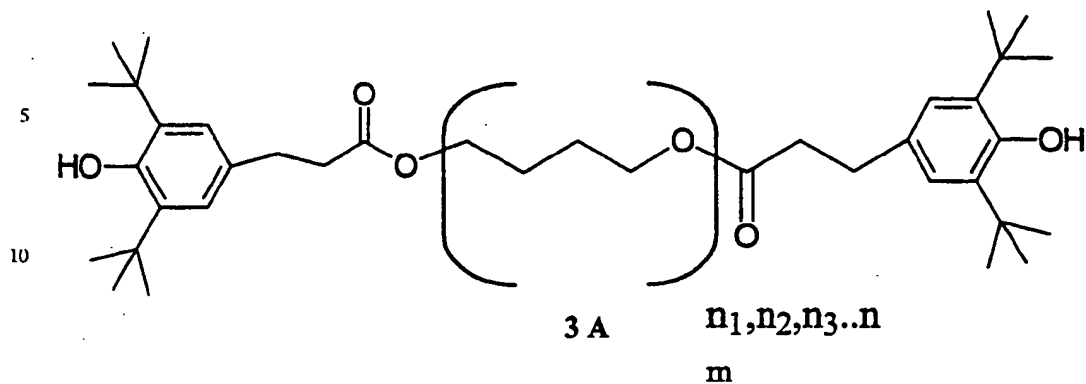
2

wobei Z wie vorstehend definiert ist.

[0022] Beispiele für bevorzugte phenolische Antioxidantien, welche die Wirkstoffgruppe 1 enthalten, sind Triethylen­ glycol-bis(3-(5-tert.butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat) (Irganox® 245, Ciba Spezialitätenchemie AG), Hexamethylen­ bis (3-(3,5-di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox® 259), Pentaerythritoltetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimethyle­ thyl)-4-hydroxyphenyl)-propionate) (Irganox® 1010), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irga­ nox® 1076), N,N'-Hexamethylenbis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-hydrozimsäureamid) (Irganox® 1098), Phenol, 2,4-di­ methyl-6-(1-methylpentadecyl)-+Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1141), 2- tert-Butyl-6-(3-tert.butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl-acrylat (Irganox® 3052), und CAS. Nr. 125643- 61-0 (Irganox® 1135).

[0023] Besonders bevorzugte phenolische Antioxidantien sind Irganox® 1010, Irganox® 245, Irganox® 259 und Stabi­ lisatoren auf Basis von Polyetherolen.

[0024] Insbesondere lassen sich besonders bevorzugte Antioxidantien (i) durch die allgemeinen Formeln 3A und 3B beschreiben.



45 $n_1, n_2, n_3 \dots n_m$ sind in den Formeln 3A und 3B ganze Zahlen > 0 und es gilt die Beziehung, dass $n_2 = n_1 + 1$ und $n_3 = n_2 + 1$ und $n_{x+1} = n_x + 1$ usw.

[0025] Die bevorzugten Stabilisatoren stellen dementsprechend Mischungen aus verschiedenen Verbindungen dar, die sich nur in der Größe von n unterscheiden. Der Anteil der Moleküle n_1, n_2, n_3 bis n_m wird dabei so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird
50 der Anteil der Moleküle n_1, n_2, n_3 bis n_m so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse des Stabilisators 3A und/oder 3B größer 350 g/mol, besonders bevorzugt > 700 g/mol beträgt. Ebenso ist es bevorzugt, dass die Molmasse der Antioxidantien (i) kleiner als 5000 g/mol, besonders bevorzugt unter 1500 g/mol liegt.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d. h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist im
55 allgemeinen dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur 3A oder 3B mit unterschiedlichen n besteht.

[0027] Es kann von Vorteil sein, wenn nicht ein einzelnes phenolisches Antioxidans verwendet wird, sondern dass Mischungen von phenolischen Antioxidantien zur Stabilisierung eingesetzt werden, da dadurch das Ausblühverhalten positiv beeinflusst wird. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, statt X % Irganox® 1010 zur Stabilisierung von einem Polyether-TPU zu nehmen, je $0,5 \times \%$ der Stabilisatoren Irganox® 1010 und Irganox® 1098 einzusetzen. Prinzipiell können
60 alle phenolischen Antioxidantien, die den oben beschriebenen Bedingungen zu Molmasse und Schmelzpunkt entsprechen, eingesetzt werden.

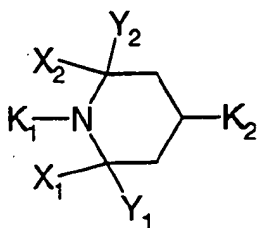
[0028] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die Irganox® 1010 enthalten und/oder solche Mischungen, die phenolische Antioxidantien gemäß den allgemeinen Formeln 3A und 3B enthalten.
65

[0029] Alternativ oder zusätzlich zu Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln 3A und 3B können noch 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert.butyl-phenol), 2,2'-Isobutylidene-bis-(4,6-dimethylphenol) und 4,4'-Butylidene-bis-(2-tert.butyl-5-methyl-phenol) als bevorzugte Antioxidantien (i) eingesetzt werden.

[0030] Sterisch gehinderte Amine auch 'Hindered Amine Light Stabilizers' (HALS-Verbindungen) genannt, stellen die Komponente (ii) des Stabilisatoren gemisches dar. Die Aktivität der HALS-Verbindungen beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als hocheffiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere. Dementsprechend sind alle sterisch gehinderten Amine, die in der Lage sind, Nitroxylradikale zu bilden, als Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Stabilisatoren gemisches geeignet. HALS-Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich.

[0031] Als Hindered Amine Light Stabilizer werden im allgemeinen oligomere Hindered Amine Light Stabilizer genommen. Oligomere Hindered Amine Light Stabilizer bedeutet hierbei, dass die Molmasse der Hindered Amine Light Stabilizer größer 400 g/mol ist. Ferner sollte die Molmasse der bevorzugten HALS-Verbindungen nicht größer als 10000 g/mol, besonders bevorzugt nicht größer als 5000 g/mol sein.

[0032] Als HALS-Verbindung (ii) sind beispielsweise solche Moleküle bevorzugt, die einen Rest gemäß der allgemeinen Formel 4 als Wirkstoffgruppe beinhalten,



4

in der X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten

und in der K_1 ein Wasserstoffatom, ein Alkylradikal mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, ein Acylradikal mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Arylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyradikal mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen und ein Aryloxy-carbonyl Radikal mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

und in der K_2 ein Wasserstoffatom oder eine kovalente Bindung ist, über die die Wirkstoffgruppe 4 mit dem restlichen Molekül der HALS-Verbindung verbunden ist.

[0033] Beispiele für oligomere Hindered Amine Light Stabilizer (ii) sind bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacat, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacat (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG), n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl malonsäure bis-(1,2,2,6,6-pentan-methylpiperidyl)ester, das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid (Tinuvin® 622), das Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-s-triazine, tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), Bis (1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacat, und Uvinul® 4050 II.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente (ii) Gemische aus HALS-Verbindungen eingesetzt. Beispielsweise kann es vorteilhaft sein, ein HALS mit einer Molmasse > 2000 g/mol mit einem HALS einer Molmasse < 1000 g/mol zu mischen.

[0035] Als Komponente (iii) werden im erfindungsgemäßen Stabilisatoren gemisch UV-Absorber verwendet. Im allgemeinen können als UV-Absorber solche Verbindungen in Betracht gezogen werden, die in der UV-A-Region des Spektralbereiches UV-Licht absorbieren. Derartige Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als UV-Absorber (iii) Derivate der Diphenylcyanacrylate, der Benzotriazole, der Benzophenone und/oder Derivate der Diarylbutadiene verwendet. Insbesondere werden UV-Absorber auf Basis von Benzotriazolen verwendet.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber (iii) eine Molmasse von größer als 300 g/mol, insbesondere größer als 390 g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV-Absorber (ii) eine Molmasse von nicht größer als 5000 g/mol, besonders bevorzugt von nicht größer als 2000 g/mol aufweisen. Weiterhin ist bevorzugt, dass die UV-Absorber (iii) Reste enthalten, welche chemische Funktionalitäten enthalten, die mit Isocyanatgruppen oder OH-Gruppen reagieren können. Derartige Reste können z. B. Alkohole, primäre und sekundäre Amine, Säuregruppen, Estergruppen, Epoxide sein.

[0038] Besonders bevorzugt wird ein UV-Absorber (iii) auf Basis eines Benzotriazols verwendet. Beispiele für Benzotriazole sind 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, z. B. 5'-methyl-, 3',5'-di-tert-butyl-, 5'-tert-butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, 5-chloro-3',5'-di-tert-butyl-, 5-chloro-3'-tert-butyl-5'-methyl-, 3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-, 4'-octoxy-, 3',5'-di-tert-amyl-, 3',5'-bis-(a,a'-dimethylbenzyl)-, 3/-tert-butyl-5'-(2-(omega-hydroxy-octa(ethylenoxy)carbonyl-ethyl)-, 3'-dodecyl-5'-methyl-, and 3'-tert-butyl-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl-, und dodecylated-5'-methyl Derivate. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin® 213, das Tinuvin® 328 und das Tinuvin® 571.

[0039] Als Komponente (iii) des erfindungsgemäßen Stabilisatoren gemisches können bevorzugt auch Gemische von zwei oder mehr der genannten UV-Absorber (iii) eingesetzt werden.

[0040] Als Komponente (iv) wird im erfindungsgemäßen Stabilisatoren gemisch eine Phosphorverbindung verwendet. Ebenfalls kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Phosphorverbindungen verwendet werden.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Phosphorverbindungen Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, wie beispielsweise Phosphite und Phosphonite, verwendet. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind, Triphenyl phosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris-(nonylphenyl) phosphit, Tri-laurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-stearyl-pentaerythritol diphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Di-isodecylpentaerythritol diphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphit, Tristearyl-sorbitol triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit, Trisisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit und Diphenylisodecylphosphit oder Gemische daraus.

[0042] Die Phosphorverbindungen sind insbesondere dann geeignet, wenn sie schwer zu hydrolysieren sind, da die

Hydrolyse einer Phosphorverbindung zur korrespondierenden Säure zu einer Schädigung des Polyurethans, insbesondere des Polyesterurethans führen kann. Dementsprechend sind insbesondere für Polyesterurethane die Phosphorverbindungen geeignet, die besonders schwer hydrolysieren. Beispiele für solche Phosphorverbindungen sind Di-polypropylenlykolphenylphosphit, Tri-isodecylphosphit, Triphenylmonodecylphosphit, Trisisononylphosphit, Tris-(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit und Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritol diphosphit oder Gemische davon.

[0043] Im erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch ist der Anteil der Komponenten (i) bis (iv) im allgemeinen nicht begrenzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Antioxidans (i) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, die HALS-Verbindung (ii) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-%, und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorenngemisches eingesetzt werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Stabilisatorenngemisch kann zur Stabilisierung von Polyurethanen bzw. zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen verwendet werden. Im allgemeinen ist die Verwendung für kompakte und zellige Polyurethane möglich. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Stabilisatorenngemisch zur Stabilisierung von elastomeren Polyurethan, insbesondere von thermoplastischen Polyurethan verwendet.

[0045] Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von TPUs, sind allgemein bekannt. Beispielsweise können Polyurethane, bevorzugt TPUs, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden.

[0046] Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5,2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4', 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenlyglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch weitere Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide.

[0047] Neben den genannten Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c), d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole,

monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente c).

[0048] Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

[0049] Zur Einstellung von Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

[0050] Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.

[0051] Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d. h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d. h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.

[0052] Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

[0053] Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z. B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

[0054] Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z. B. Spritzguss oder Extrusion.

[0055] Zur Stabilisierung von Polyurethanen und werden die Komponenten (i) bis (iv) in das Polyurethan eingebracht. Die erfindungsgemäßen stabilisierten Polyurethane enthalten das erfindungsgemäße Stabilisatorengemisch.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das zu stabilisierende Polyurethan im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-% an Antioxidans (i), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans.

[0057] Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte kleiner Shore 54 D, wird das Antioxidans (i) üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent (Gew.-%), bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

[0058] Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyester-TPU oder ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte größer oder gleich Shore 54 D, wird das Antioxidans (i) üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

[0059] Die HALS-Verbindungen (ii) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise eingesetzt in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans.

[0060] Die UV-Absorber (iii) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise in Konzentrationen von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% besonders bevorzugt 0,15 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt.

[0061] Die Phosphorverbindungen (iv) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt.

[0062] Ist das TPU ein Polyester-TPU, so wird bevorzugt zusätzlich ein Hydrolyseschutzmittel zugegeben. Bevorzugte Hydrolyseschutzmittel sind polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Hydrolyseschutzmittel werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU, zudosiert.

[0063] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane, enthaltend die vier Komponenten (i) bis (iv) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches, sind verschiedene Verfahren möglich.

[0064] Die vier Komponenten (i) bis (iv) des Stabilisatorengemisches können vor der Synthese des Polyurethans zu den Rohstoffen zudosiert werden, bevorzugt wenn die Komponenten (i) bis (iv) mischbar mit den Ausgangsstoffen des Polyurethans sind. Beispielsweise können die Komponenten (i) bis (iv) der Polyolkomponente (b) oder der Isocyanatkomponente (a) zugegeben werden. Ebenfalls ist es möglich, dass unterschiedliche Stabilisatorkomponenten unterschiedlichen Komponenten zur Herstellung des Polyurethans zugegeben werden. Beispielsweise können die Komponenten (i) bis (iii) der Polyolkomponente (b) zugesetzt werden und die Stabilisatorkomponente (iv) der Isocyanatkomponente (a).

[0065] Die Stabilisatorkomponenten (i) bis (iv) können auch während der Synthese der Polyurethane, z. B. des TPUs, zudosiert werden. Beispielsweise können die vier Stabilisatorkomponenten (i), (ii), (iii) und (iv) einzeln zu den Eduktströmen des Reaktors, bzw. wenn das TPU über ein Reaktionsextrusionsverfahren hergestellt wird, direkt in den Extruder dosiert werden. Besonders vorteilhaft ist es hierbei, wenn die vier Wirkstoffkomponenten vor der Dosierung gemischt und dann als eine fertige Vormischung zudosiert werden können.

[0066] Des weiteren können die vier Komponenten (i) bis (iv) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches erst bei der Verarbeitung, z. B. bei einem Extrusions- oder Spritzgussprozess zum TPU gegeben werden. Auch hier ist es besonders vorteilhaft, wenn die vier Wirkstoffkomponenten vor der Dosierung gemischt und dann als eine fertige Vormischung

zudosiert werden können.

[0067] Schließlich können die vier Komponenten der Stabilisierung auch in hoher Konzentration in ein TPU eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird dann granuliert und als Additiv während der Verarbeitung eines nichtstabilisierten TPU zudosiert.

5 [0068] Somit umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen die Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und
- 10 c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln,
- d) gegebenenfalls Katalysatoren und,
- e) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass ein phenolisches Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), ein UV-Absorber (iii) und
15 eine Phosphorverbindung (iv) einer oder mehreren der Komponenten a) bis e) oder dem aus der Umsetzung der Komponenten a) bis e) resultierenden Polyurethan zugegeben werden, wobei die Zugabe der Verbindungen (i) bis (iv) separat oder im Gemisch erfolgen kann.

[0069] Die erfindungsgemäßen Polyurethane, insbesondere thermoplastischen Polyurethane werden bevorzugt zur Herstellung von Formgegenständen, bevorzugt von Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobi-
20 len, Wischerblätter, Schläuchen, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente verwendet, wobei diese die eingangs dargestellten Vorteile aufweisen.

[0070] Die Erfindung soll anhand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht werden.

Materialien und Geräte

25

[0071] UV Tests wurden durchgeführt mit einem QUV Geräte der Fa. Q-Panel Lab Products, ausgerüstet mit einer UVA-Leuchtstofflampe UVA 340 mit einem Intensitätsmaximum bei 340 nm.

[0072] UV-Tests nach DIN 75 202 wurden durchgeführt mit einem Atlas CI 35 A Xenon weather-ometer.

[0073] Die Yellowness-Indices wurden bestimmt mit einem Farbmessgerät Hunterlab Ultra Scan
30 Irganox® und Tinuvin® sind Handelsnamen der Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH.

Naugard® ist ein Handelsname der Uniroyal Chemical.

Uvinul® ist ein Handelsname der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

Beispiel 1

35

[0074] In einen 2-l-Weißblecheimer wurden 1000 Gramm eines Polyesterols (LP 1010, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatoren. Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Danach wurden 88 g 1,4-Butandiol zugegeben. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 75°C wurden 500 g 4,4'-MDI (Methyldiphenyldiisocyanat) zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Danach wurde die entstandene Schwarte in einem Heizschrank 24 Stunden bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Das Produkt hat eine Shorehärte von Shore 85 A.

40

[0075] Zum Vergleich wurden die Versuche V 1.1, 1.2, 1.6, 1.11 und 1.13 durchgeführt, die kein erfindungsgemäßes
45 Stabilisatorengemisch enthalten.

50

55

60

65

Tabelle 1

Übersicht über Stabilisatorgehalt der Versuchsmuster

Alle Produkte enthalten zusätzlich das Hydrolyseschutzadditiv Elastostab H01® (Elastogran GmbH)

| Versuchsnr. | Antioxidant (i) | HALS (ii) | UV-Absorber (iii) | Phosphit (iv) |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| V 1.1 | — | — | — | — |
| V 1.2 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | — |
| 1.3 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,05% Naugard® P |
| 1.4 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,15% Naugard® P |
| 1.5 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,25% Naugard® P |
| V 1.6 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | — |
| 1.7 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,05% Naugard® P |
| 1.8 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,15% Naugard® P |
| 1.9 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,25% Naugard® P |
| 1.10 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Uvinul® 3039 | 0,25% Naugard® P |
| V 1.11 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Uvinul® 3039 | — |
| 1.12 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,5% Uvinul® 3039 | 0,25% Naugard® P |
| V 1.13 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,5% Uvinul® 3039 | — |

Beispiel 2

[0076] Die Spritzplatten aus Beispiel 1 wurden nach DIN 75202 bzw. in einem QUV Testgerät (UVA Leuchtstofflampe UVA-340) bestrahlt. Anschließend wurde der Yellownessindex der Probe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Vergleicht man die Yellownessindices der Probe 1.1 (0-Probe) und der weiteren Vergleichsproben mit denen der erfindungsgemäß stabilisierten Proben, wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen deutlich.

[0077] Aus der Messung des Yellownessindex der Proben vor der Belichtung geht zudem deutlich hervor, dass alle Proben, welche die erfindungsgemäße Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber, HALS und Phosphit enthalten, bei gleicher Menge des gleichen UV-Absorbers eine geringere Anfangsverfärbung zeigen, als Proben, die nur eine Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber und HALS enthalten.

Tabelle 2

Ergebnisse der Belichtung der Proben aus Beispiel 1

| Probe | Yellowness-Index YI | | |
|-------|---------------------|----------------------|----------------------------|
| | 0-Probe | 24 h QUV (340 nm) | 24 h Atlas (DIN 75 202) |
| V1.1 | 1,6 | 31,9 | |
| V1.2 | 1,96 | 3,51 | 3,02 |
| 1.3 | 1,67 | 3,68 | 2,30 |
| 1.4 | 1,60 | 3,48 | 2,13 |
| 1.5 | 1,48 | 2,59 | 2,8 |
| V1.6 | 2,89 | 5,16 | 3,52 |
| 1.7 | 1,98 | 3,58 | 2,16 |
| 1.8 | 1,77 | 3,40 | 2,11 |
| 1.9 | 1,80 | 3,24 | 2,17 |
| 1.10 | 1,43 | 6,21 | 3,32 |
| V1.11 | 1,84 | 6,93 | 3,84 |
| 1.12 | 1,58 | 8,86 | 3,18 |
| V1.13 | 1,97 | 6,64 | 3,47 |

Beispiel 3

[0078] In einen 2-l-Weißbleicheimer wurden 800 g eines Polyesterols (LP 1010, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatoren. Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 3 aufgeführt. Anschließend wurden 174 g 1,4-Butandiol zugegeben. Danach wurde die Lösung auf 75°C erwärmt. Dann wurden 688 g 4,4'-MDI zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und 10 min auf einer 125°C heißen Heizplatte getempert. Es

DE 101 48 702 A 1

folgte eine 24 stündige Temperung der Schwarte bei 100°C in einem Heizschrank. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Die Produkte haben eine Shorehärte von Shore 60D.

[0079] Zum Vergleich wurden die Versuche V 3.1, 3.2, 3.6, 3.11 und 3.13 durchgeführt, die kein erfindungsgemäßes Stabilisatorengemisch enthalten.

Tabelle 3

Zusammenfassung der Stabilisatorgehalte der Proben

Alle Proben enthalten zusätzlich das Hydrolyseschutzadditiv Elastostab II01® (Elastogran GmbH)

| Versuchsnr. | Antioxidant (i) | HALS (ii) | UV -Absorber (iii) | Phosphit (iv) |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| V3.1 | — | — | — | — |
| V3.2 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | — |
| 3.3 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,05% Naugard® P |
| 3.4 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,15% Naugard® P |
| 3.5 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,15% Tinuvin® 213 | 0,25% Naugard® P |
| V3.6 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | — |
| 3.7 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,05% Naugard® P |
| 3.8 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,15% Naugard® P |
| 3.9 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 213 | 0,25% Naugard® P |
| 3.10 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,5% Uvinul® 3039 | 0,25% Naugard® P |
| V3.11 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,5% Uvinul® 3039 | — |
| 3.12 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 571 | 0,25% Naugard® P |
| V3.13 | 0,5% Irganox® 1125 | 0,25% Tinuvin® 622 | 0,25% Tinuvin® 571 | — |

Beispiel 4

[0080] Die Spritzplatten aus Beispiel 3 wurden nach DIN 75 202 bzw. in einem QUV Testgerät (UVA Leuchtstofflampe UVA-340) bestrahlt. Anschließend wurde der Yellownessindex der Probe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Vergleicht man die Yellownessindices der Probe 3.1 (0-Probe) und die der anderen Vergleichsversuche mit denen der stabilisierten Proben, wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen deutlich.

[0081] Aus der Messung des Yellownessindex der Proben vor der Belichtung geht zudem deutlich hervor, dass alle Proben, welche die erfindungsgemäße Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber, HALS und Phosphit enthalten, bei gleicher Menge des gleichen UV-Absorbers eine geringere Anfangsverfärbung zeigen, als Proben, die nur eine Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber und HALS enthalten.

Tabelle 4

Zusammenfassung der Belichtung der Proben aus Beispiel 3

| Probe | Yellowness-Index YI | | |
|-------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | 0-Probe | 24 h QUV* (340 nm) | 24 h Atlas* (DIN 75 202) |
| V3.1 | 1,7 | 19,3 | 23,9 |
| V3.2 | 2,86 | 5,93 | 4,28 |
| 3.3 | 2,33 | 5,19 | 2,67 |
| 3.4 | 2,34 | 5,45 | 2,84 |
| 3.5 | 2,15 | 5,58 | 3,04 |
| V3.6 | 2,89 | 5,16 | 3,52 |
| 3.7 | 2,52 | 4,63 | 2,92 |
| 3.8 | 2,18 | 4,43 | 3,34 |
| 3.9 | 2,21 | 4,08 | 2,51 |
| 3.10 | 2,36 | 5,96 | 4,12 |
| V3.11 | 2,49 | 5,77 | 4,13 |
| 3.12 | 2,34 | 3,51 | 2,42 |
| V3.13 | 2,98 | 4,58 | 3,60 |

Beispiel 5

[0082] 120 g eines Polyethylenglykols (Pluriol E 200, BASF Aktiengesellschaft) (MW: 198,58 g/mol; 0,6043 mol) wurden mit 346,3 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (292,4 g/mol; 1,1844 mol) sowie 1000 ppm Kaliummetholat in einen Vierhalskolben gegeben. Die Substanzen wurden unter einem permanenten Stickstoffstrom auf 145°C aufgeheizt. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert. Der Umsatz wurde bis zur vollständigen Umsetzung der Einsatzstoffe mittels GPC verfolgt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 90°C abgekühlt und 850 ppm Phosphorsäure zur Reaktionsmischung gegeben. Es wurde 30 min gerührt, dann wurden 3% Wasser (bezogen auf den Gesamtansatz) zur Mischung zudosiert und 60 min gerührt. Anschließend wurde das Wasser unter Vakuum bei 140°C abgetrennt und der Stabilisator durch Filtration von den entstandenen Salzkristallen befreit. Der so hergestellte Stabilisator ist amorph und flüssig.

Beispiel 6

[0083] Aus dem in Beispiel 5 hergestellten Stabilisator so wie Tinuvin® 765, Tinuvin® 571 und Naugard® P wurde im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 1 eine Mischung hergestellt.

[0084] Die einzelnen Komponenten wurden in ein Schraubdeckelglas eingewogen und anschließend auf 80°C aufgeheizt. Nach der Aufheizphase wurden die Komponenten für 30 Sekunden mit einem KPG-Rührer homogen vermischt. Das so erhaltene Produkt war bei 80°C so niedrigviskos, dass es mit entsprechenden Pumpen ohne Probleme gefördert werden konnte. Das Gemisch ist auch nach Abkühlung auf Raumtemperatur optisch homogen, so dass es zu keinen Entmischungen in diesem System kommt, was technologisch einen großen Vorteil darstellt, da das Gemisch so über nur eine Dosiereinheit zum Polymer zudosiert werden kann.

Beispiel 7

[0085] In einem Weißblecheimer wurden 250 g PTHF 1000 (Polyether MW: 1000 g/mol, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatormischung sowie 31 g 1,4-Butandiol. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 85°C wurden 150 g 4,4'-MDI zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen die dann für 10 min auf einem auf 125°C heißen Heiztisch gelagert wurde. Anschließend wurde die so erhaltene Gießplatte in einem Heizschrank 24 h bei 100°C getempert. Die Schwarte wurde danach in einer Mühle granuliert. Das so hergestellte Konzentrat kann zur Stabilisierung von TPU während der Verarbeitung zudosiert werden.

Patentansprüche

1. Stabilisatorenngemisch, enthaltend
 - (I) ein Antioxidans,
 - (II) eine HALS-Verbindung,
 - (III) einen UV-Absorber und
 - (IV) Phosphorverbindung.
2. Stabilisatorenngemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans (i) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, die Hals-Verbindung (ii) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorenngemisches, eingesetzt werden.
3. Stabilisatorenngemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Antioxidans (i) um ein phenolisches Antioxidans handelt.
4. Stabilisatorenngemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der HALS-Verbindung (ii) um eine oligomere HALS-Verbindung mit einem Molekulargewicht von größer 400 g/mol handelt.
5. Stabilisatorenngemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem UV-Absorber (iii) um einen UV-Absorber auf Basis eines Benzotriazols handelt.
6. Stabilisatorenngemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Phosphor-Verbindung (iv) um eine Organophosphorverbindung des trivalenten Phosphors handelt.
7. Verwendung des Stabilisatorenngemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Stabilisierung von Polyurethanen.
8. Polyurethane, enthaltend eine Stabilisatorenngemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Polyurethane nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans (i) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, die HALS-Verbindung (ii) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-% und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und
 - c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln,
 - d) gegebenenfalls Katalysatoren und
 - e) gegebenenfalls Zusatzstoffen,
 dadurch gekennzeichnet, dass ein phenolisches Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), ein UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv) einer oder mehreren der Komponenten a) bis e) oder dem aus der Umsetzung der Komponenten a) bis e) resultierenden Polyurethan zugegeben werden, wobei die Zugabe der Verbindungen (i) bis

DE 101 48 702 A 1

(iv) separat oder im Gemisch erfolgen kann.

11. Verwendung der Polyurethane gemäß Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

```
</text>
</content>
- <content xml:space="default" language="English" language-
  type="translation">
- <text pat-type="specification" label="detailed-description">
  <p>DESCRIPTION</p>
  <p>The invention concerns a stabilizer mixture, containing anti-
    oxide to (i), a neck connection (ii), a UV absorber (iii) and a
    phosphorus connection (iv), as well as its use for the
    stabilization of PU. Furthermore the invention concerns,
    containing PU stabilizer mixture managing specified.</p>
  <p>PU, in particular thermoplastic PU (below called TPU),
    are stabilized generally with thermal and UV stabilizers, in
    order to minimize the acceptance of the mechanical
    characteristics and the discoloration of the products due to
    oxidative damage.</p>
  <p>A group of possible UV stabilizers is UV absorbers, which
    absorb UV light high-energy and dissipate energy. Usual UV
    absorbers, which find in the technology use, belong e.g. to the
    group of the Zimtsaeureester, the Diphenylcyanacrylate,
    Diarylbutadiene as well as the Benzotriazole.</p>
  <p>A further class of the UV stabilizers the sterisch prevented
    amines are well-known, also than Hindered of amines Light
    stabilizers (NECK). The activity the NECK been based on their
    ability to form Nitroxylradikale into the mechanism of the
    oxidation of polymers intervenes. Are considered to NECK as
```

efficient UV stabilizers to most polymers.</p>

<p>Generally the stabilizers described above are used in merging. So e.g. UV absorbers with phenolic stabilizers can be combined or UV absorbers with neck connections, neck connections with phenolic stabilizers and also combinations made of NECK, UV absorber and phenolic stabilizers.</p>

<p>US 5824738 describes the use of such a mixture from Antioxidant, UV absorbers and NECK for the stabilization of thermoplastic PU.</p>

<p>However it showed up that particularly stabilizer mixture to the UV stabilization, which contains a UV absorber component, in addition are inclined, the PU which can be stabilized before the exposure to vergilben. These yellow</p>

<p>colouring, it to also be so small likes, is unwanted and leads to a rejection of the product.</p>

<p>A further problem of stabilizers is their migration behavior, i.e. e.g. its evaporability and its tendency for stopping flowering. With the latter it comes to visible linings of the stabilizer on the surface of the workpiece. The stabilizer is extracted so from the workpiece and cannot work no more. Besides such linings often lead due to the optical impairment of the workpiece to customer complaints. Particularly with thick workpieces with small surface/volume relationship this is a problem.</p>

<p>Evaporability of the stabilizers however becomes a relevant problem if the surface/volume relationship becomes large. The stabilizers evaporates from the plastic, which is damaged thus unprotected by the UV light. By this so-called "Fogging" the evaporating portion of UV stabilization can lead to the fact with special applications e.g. in the automobile internal area that the limit values of the customer concerning the total quantity at volatile components and the plastic is crossed is thus rejected.</p>

<p>PU generally developed from an isocyanate and a polyole, e.g. a Polyetherol or a Polyesterol and if necessary from a chain-longer, e.g. a low-molecular Diol. The choice of the polyole possesses here generally a crucial role with the stability of the product. So Polyesterole are oxidative very stable, are however inclined to the hydrolysis. This hydrolysis sensitivity can be still strengthened by the wrong choice of the stabilizers. Polyetherole again are hydrolytically stable, are however oxidation. Furthermore also the choice of the hardness of the product has an influence on the oxidation sensitivity of the PU. So e.g. soft Polyetheroltypen is oxidation as hard Polyetheroltypen.</p>

<p>In the long run it is important for the management of a stabilizer mixture that it can be trained in different way, in order to possess as large a flexibility as possible; e.g. it should be possible, the stabilizer as concentrate with the production of the finished units to meter e.g. with an injection moulding and/or an extruding process whereby a homogeneous distribution must be ensured in the product. Exactly the same it should be possible, with the production of the PU e.g. in the volume procedure or with a reactive extruding the individual components of the stabilizer mixture for reaction mixture</p>

<p>to admit. Here it stuck together importantly that the material can be trained fast and homogeneous, not in the metering unit, and volatile components does not contain, which lead during the processing to problems with the job hygiene and/or safety problems such as explosion prevention.</p>

<p>Task of the invention was it thus, a stabilizer mixture for PU, preferential for thermoplastic PU placing ready that</p>

<p>- the yellowness of the TPU during UV irradiation e.g. by sunlight reduces;</p>

<p>- leads to a small output yellowness of the products;</p>

<p>- is applicable both in polyether and in polyester TPU;</p>

<p>- both in hard and soft TPU types to be used can;</p>

<p>- during the synthesis, during the processing or as concentrate to the plastic which can be stabilized to be given can and</p>

<p>- is stop flowering-free and foggingarm.</p>

<p>The task could be solved by a mixture, containing anti-oxide to, a neck connection, a UV absorber and a Phosporverbindung.</p>

<p>The subject of the invention is thus a stabilizer mixture,containing</p>

<p>1. anti-oxide to,</p>

<p>2. a neck connection,</p>

<p>3. a UV absorber and</p>

<p>4. a phosphorus connection.</p>

<p>A further article is the use of the stabilizer mixture according to invention preferential for stabilization, preferentially for UV stabilization, by compact and cellular PU, by thermoplastic PU.</p>

<p>Likewise the subject of this invention is PU, prefers thermoplastic PU, which contain the stabilizer mixture according to invention.</p>

<p>Finally the subject of the invention is a procedure for the production of the PU according to invention and their use for the production of form articles.</p>

<p>As Antioxidantien, which represent the component (i) in the stabilizer mixture, generally materials are suitable, which unwanted oxidative processes in the plastic which can be protected restrain or prevent. Generally Antioxidantien are commercially available. For the use in the stabilizer mixture according to invention prefers phenolic Antioxidantien is suitable.</p>

<p>In a preferential execution form the Antioxidantien (i) exhibits, in particular the phenolic Antioxidantien, a mol mass preferentially of more largely 350 g/mol, particularly from more largely 700 g/mol. Likewise it is preferential that the mol massof the Antioxidantien is (i) smaller than 5000 g/mol, particularly preferentially below 1500 g/mol. Furthermore the Antioxidantien possesses (i) prefers a melting point of small 180°C, particularly preferentially of small 130°C. further particularly prefers Antioxidantien used, which are amorphous or liquid. Likewise also mixtures can be used of two or more Antioxidantien as component (i).</p>

<p>Those boundary conditions managing specified concerning

mol mass and melting point guarantee the fact that anti-oxide to itself also with large surface/volume conditions not evaporated and that with the synthesis anti-oxide to even and homogeneous into the TPU can be trained. Examples of suitable phenolic Antioxidantien are molecules, which contain the structure 1 as group of active substances.

in the X and Y independently and are Z a kovalente connection mean a hydrogen atom, geradkettige, branched or cyclische alkyl residues with 1 to 12 carbon atoms, by which the group of activesubstances is connected with the remaining molecule anti-oxide to (i).

As phenolic anti-oxide to (i) such connections, which contain the remainder of 2, become preferentially assigned

whereby Z is as managing defined.

Examples of preferential phenolic Antioxidantien, which contain the group of active substances of 1, are Triethylenglycol bis(3(5 tert.butyl 4 hydroxy m tolyl) propionat) (Irganox® 245, Ciba speciality chemistry AG), hexamethylen to (3-(3,5-di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl) propionat) (Irganox® 259), Pentaerythrityltetrakis (3-(3,5-bis (1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionate) (Irganox® 1010), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1076), N, N'-Hexamethylenbis-(3, 5-di-tert.butyl-4-hydroxy-hydrozimsaeureamid) (Irganox® 1098), phenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)-+Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat(Irganox® 1141), 2-tert.Butyl-6-(3-tert.butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl) 4-methylphenyl-acrylat(Irganox® 3052), and CAS. NR. 125643-61-0 (Irganox® 1135).

Particularly preferential phenolic Antioxidantien is Irganox® 1010, Irganox® 245, Irganox® 259 and stabilizers on basis of Polyetherolen.

In particular particularly preferential Antioxidantien can be described (i) by the general formulas A and 3B.

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ are in the formulas A and 3B whole numbers > 0 and it apply the relationship that $n_2 = n_1 + 1$ and $n_3 = n_2 + 1$ and $n_x + 1 = n_{x+1}$ etc..

The preferential stabilizers represent accordingly mixtures from different connections, which differ only in the size from n. The portion of the molecules n_1, n_2, n_3 to n_m is selected in such a way with the fact that the pay-middle mol mass corresponds to the anti-oxide anti-mixture as favourably recognized mol mass. Preferred the portion of the molecules n_1, n_2 , is selected n_3 to n_m in such a way that the pay-middle mol mass of the stabilizer A and/or 3B amounts to more largely 350 g/mol, particularly preferential > 700 g/mol. Likewise it is preferential that the mol mass of the Antioxidantien is (i) smaller than 5000 g/mol, particularly preferentially below 1500 g/mol.

In a further preferential execution form anti-oxide anti-mixtures are used, whose Polydispersitaet Pd is more largely 1, i.e., their pay-middle mol mass is than their weight-middle mol mass is smaller. This is fulfilled generally if of different molecules of the structure A or 3B with different n consists anti-oxide to from a mixture.

<p>It can be of advantage, if not an individual phenolic is used anti-oxide to, but that mixtures from phenolic Antioxidantien are used to stabilization, since by it the stopping flowering behavior is affected positively. For example it can be of advantage, instead of taking X %® Irganox 1010 for the stabilization from a Polyether TPU to to use ever 0.5 % of the stabilizers® Irganox 1010 and® Irganox 1098. In principle all phenolic Antioxidantien, which described that above conditions to mol mass and melting point corresponds, can be used.</p>

<p>Particularly preferentially mixtures, the Irganox 1010® are contained and/or such mixtures, which contain phenolic Antioxidantien in accordance with the general formulas Á and 3B.</p>

<p>Alternatively or additionally to connections in accordance with the general formulas Á and 3B can be still used 2,2' Methylene to (4 methyl 6.tert.butyl phenol), 2,2' Isobutylidene to (4,6 dimethylphenol) and 4,4' Butylidene to (2 tert.butyl 5 methyl phenol) as preferential Antioxidantien (i).</p>

<p>Sterisch prevented amines also ' Hindered of amines Light Stabilizers ' (neck connections) mentioned, represent the component (ii) the stabilizer mixture. The activity of the neck connections been based on their ability to form Nitroxylradikale into the mechanism of the oxidation of polymers intervenes. Are considered to NECK as high-efficient UV stabilizers to most polymers. Accordingly all sterisch prevented amines, which are able to form Nitroxylradikale are suitable as component (ii) the stabilizer mixture according to invention. Neck connections are well-known and commercially available.</p>

<p>As Hindered amines Light Stabilizer are taken generally oligomere Hindered of amines Light Stabilizer. Oligomere Hindered of amines Light Stabilizer means here that the mol mass of the Hindered of amines Light Stabilizer is more largely 400 g/mol. Furthermore the mol mass of the preferential neck connections should not be more largely than 10000 g/mol, particularly preferentially not larger than 5000 g/mol.</p>

<p>When neck connection (ii) are for example such molecules preferentially, which contain a remainder in accordance with the general formula 4 as group of active substances,</p>

<p>in the X1, X2, Y1, Y2 independently hydrogen, geradkettige, branched or cyclische alkyl residues with 1 to 12 carbonatoms mean and into the K1 a hydrogen atom, an alkyl radical with 1 to 14 carbon atoms, an ecyl radical with 2 to 18 carbon atoms, an aryl residue with 6 to 15 carbon atoms, a Alkoxyradikal with 2 to 19 carbonatoms and Aryloxy carbonyl a radical with 7 to 12 carbon atoms are and in the K2 a hydrogen atom or a kovalente connection are, by which the group of active substances of 4 is connected with the remaining molecule of the neck connection.</p>

<p>Examples of oligomere Hindered of amines Light Stabilizer (ii) are sebacat to (2,2,6,6 tetramethylpiperidyl) sebacat, to (1,2,2,6,6 pentamethylpiperidyl) (Tinuvin® 765, Ciba speciality chemistry AG), n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl malonic acid to (1,2,2,6,6-pentan-methylpiperidyl)ester, the

condensation product of 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid (Tinuvin® 622), the condensation product of N, N'-(2,2, 6, 6-tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-s-triazine, trichloroethylene (2,2,6, tetramethylpiperidyl) to (3,3,5,5 tetramethylpiperazinon), to (1-octyloxy-2,2,6,-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacat, and Uvinul® 4050 H.</p>

<p>In a preferential execution form as component (ii) mixtures from neck connections are used. For example there can be favourable, a NECK with a mol mass > 2000 g/mol with a NECK of a mol mass < 1000 g/mol mix.</p>

<p>As component (iii) in the stabilizer mixture according to invention UV absorbers are used. Generally such connections can be considered as UV absorbers, which absorb UV light in the UV A region of the spectral region. Such connections are well-known and commercially available.</p>

<p>In a preferential execution form derivatives of the Diphenylcyanacrylate, the Benzotriazole as UV absorbers (iii), become which and/or derivatives of the Diarylbutadiene uses Benzophenone. In particular UV absorbers are used on basis by Benzotriazolen.</p>

<p>In a preferential execution form the UV absorbers exhibit (iii) a mol mass of more largely as 300 g/mol, in particular larger than 390 g/mol. Furthermore the preferentially used UV absorbers should not exhibit (ii) a mol mass preferentially of more largely than 5000 g/mol, particularly from not more largely than 2000 g/mol. Further it is preferential that the UV absorbers contain (iii) remainders, which chemical functionalities contain, which can react with groups of isocyanates or OH groups. Such remainders can be e.g. alcohols, primary and secondary amines, groups of acids, groups of esters, Epoxide.</p>

<p>Particularly preferred a UV absorber is used (iii) on basis of a Benzotriazols. Examples of Benzotriazole are 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, e.g. 5'-methyl, 3', 5'-ditert-butyl -, 5'-tert-butyl, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) -, 5-chloro-3', 5'-di-tert-butyl -, 5-chloro-3'-tert-butyl-5'-methyl -, 3'-sec-butyl-5'-tert-butyl -, 4'-octoxy, 3', 5'-di-tert-amyl -, 3', 5'-bis-(a, á-dimethylbenzyl), 3-tert-butyl-5'-(2-(omega-hydroxy-octa-(ethylenoxy)carbonyl-ethyl) -, 3'-dodecyl-5'-methyl, and 3'-tert-butyl-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl -, and dodecylated 5'-methyl of derivatives. Examples of particularly suitable Benzotriazole are Tinuvin® 213, the Tinuvin® 328 and the Tinuvin® 571.</p>

<p>As component (iii) the stabilizer mixture according to invention can preferentially also mixtures of the UV absorbers mentioned of two or more (iii) be used.</p>

<p>As component (iv) in the stabilizer mixture according to invention a phosphorus connection is used. Likewise also a mixture from two or more phosphorus connections can be used.</p>

<p>In a preferential execution form as phosphorus connections Organophosphorverbindungen of the trivalenten phosphorus, as for example phosphite and Phosphonite are used. Examples of suitable phosphorus connections are,

Triphenyl phosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenyldialkylphosphit, trichloroethylene (nonylphenyl) phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-stearyl-pentaerythritol diphosphit, trichloroethylene (2,4di tert butylphenyl) phosphit, Di-isodecylpentaerythritol diphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphit, Tristearyl sorbitol triphosphit, Tetrakis (2,4di tert butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit, Trisisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit and Diphenylisodecylphosphit or mixtures fromit.

<p>The phosphorus connections are suitable in particular if they are to be hydrolyzed with difficulty, since the hydrolysis of a phosphorus connection to the corresponding acid to a damage of the PU can lead, in particular the polyester urethane. Accordingly the phosphorus connections are in particular suitable for polyester urethanes, which hydrolyze particularly heavily. Examples of such phosphorus connections are Di-polypropyleneglykolphenylphosphit, trichloroethylene isodecylphosphit, Triphenylmonodecylphosphit, Trisisononylphosphit, trichloroethylene (2,4 ditert butylphenyl) phosphit, Tetrakis (2,4 di tert butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit and Di-(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphit or mixtures of it.

<p>In the stabilizer mixture according to invention the portion of the components is generally not limited (i) to (iv). In a preferential execution form anti-oxide to (i) in a quantity from 10 to 50 thread %, particularly preferentially from 20 to 40 thread %, the neck connection (ii) in a quantity from 10 to 50 thread %, particularly preferentially from 15 to 40 thread %, the UV absorber (iii) in a quantity from 1 to 50 thread %, particularly preferentially from 10 to 25 thread %, and the phosphorus connection (iv) in a quantity from 1 to 50 thread %, particularly preferentially from 5 to 25 thread %, related to the total weight of the stabilizer mixture to be used.

<p>The stabilizer mixture according to invention can be used for the stabilization of PU and/or for the production of stabilized PU. Generally the use for compact and cellular PU is possible. Preferred the stabilizer mixture according to invention is used for the stabilization of elastomers PU, in particular by thermoplastic PU.

<p>Procedures for the production of PU, in particular of TPUs, are well-known. For example PU know, prefer TPUs, by conversion of (A) isocyanates with (B) opposite isocyanates reactive connections with a molecular weight of 500 to 10,000 and (C) chain extension means with a molecular weight of 50 to 499 in presence of (D) catalysts and/or (E) usual auxiliary and/or additives manufacture if necessary if necessary to become.

<p>In the following one exemplarily the output components and procedures for the production of the preferential PU are to be represented. Usually the components (A), used with the production of the PU, (B) as well as if necessary (C), (D) and/or (E) are to be exemplarily described in the following one:

<p>(A) as organic isocyanates (A) can be used well-known

aliphatic, cyclo-aliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, for example trichloroethylene -, Tetra -, Penta -, hexadecimal -, Hepta and/or Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5,2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-isocyanatomethyl-cyclohexan (, IPDI Isophoron diisocyanat), 1,4 and/or 1,3-Bis (isocyanatomethyl)cyclohexan(HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4 and/or -2,6-cyclohexan-diisocyanat and/or 4,4' -, 2,4' - and 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2' -, 2,4' - and/or 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4 and/or 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat and/or Phenylendiisocyanat.

b) as connections (B) reactive opposite isocyanates can do those generally admitted opposite isocyanates reactive connections to be used, for example Polyesterole, Polyetherole and/or Polycarbonatdiol, which are summarized usually also under the term "Polyole", with molecular weights of 500 to 8000, prefer 600 to 6000, in particular 800 to 4000, and prefer a middle functionality from 1,8 to 2,3, prefer 1.9 to 2.2, in particular 2. Preferred if one uses Polyetherpolyole, for example such on the basis of well-known starter substances and usual alkyl oxides, for example ethylenoxid, propylene oxide and/or Butylenoxid, Polyetherole prefers based on Propylenoxid-1,2 and ethylenoxid and in particular Polyoxytetramethylen glycols. The polyether

ole the wise advantage up that they possess a higher hydrolysis stability than Polyesterole.

c) as chain extension means (C) can be inserted well-known aliphatic, araliphatic, aromatic and/or cyclo-aliphatic connections with a molecular weight from 50 to 499, preferentially 2-funktionelle connections, for example diamines and/or Alkandiol with 2 to 10 C-atoms into the alkyl remainder, in particular Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 and/or Di -, trichloroethylene -, Tetra -, Penta -, hexadecimal -, Hepta -, Okta -, Nona and/or Dekaal kylenglykole with 3 to 8 carbon atoms, prefers appropriate Oligo and/or polypropylene glycols, whereby also mixtures that can be used chain-longer.

d) suitable catalysts, which accelerate in particular the reaction between the NCO groups of the Diisocyanate (A) and the hydroxyl groups of the structure components (B) and (C), are after the state of the art admitted and usual tertiary amines, e.g. tri ethyl amine, Dimethylcyclohexylamin, n-Methylmorpholin, N, N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan and similar as well as in particular organic metal connections as titanium acid ester, eisenverbindungen e.g. iron (III) acetylacetonat, tin connections, e.g. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat or the tin dialkyl salts of aliphatic carbonic acids such as Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat or the like. The catalysts are usually inserted into quantities of 0,0001 to 0.1 thread parts per 100 thread part Polyhydroxylverbindung (B).

- <p>e) beside catalysts (D) know the structure components (A) until (C) also usual aids and/or additives (E) are added. Mentioned are for example propellants, surface-active substances, fillers, flame protection means, germ formation means, oxidation stabilizers, sliding and releasing from form assistance, coloring materials and pigments, if necessary additional to the stabilizer mixture according to invention further stabilizers, e.g. against hydrolysis, light, heat or discoloration, inorganic and/or organic fillers, reinforcements and softeners. In a preferential execution form also hydrolysis protective agents fall as for example polymers and low-molecular Carbodiimide under the component (E).</p>
- <p>Apart from the components mentioned A) and b) and if necessary C), D) and e) can be inserted also chain automatic controller, usually with a molecular weight from 31 to 499. Such chain automatic controllers are connections, which exhibit only a functional group reactive opposite isocyanates, e.g. monofunctional alcohols, monofunctional amines and/or monofunctional Polyol. A flow behavior, in particular with TPUs, can be stopped by such chain automatic controllers purposefully. Chain automatic controllers know generally in a quantity from 0 to 5, prefer 0.1 to 1 thread parts, related to 100 thread parts of the component b) being used and fall by definition under the component C).</p>
- <p>All molecular weights specified in this writing exhibit the unit [g/mol].</p>
- <p>For adjustment of hardness of the TPUs the structure components (B) and (C) in relatively broad molecular conditions can be varied. Worked satisfactorily molecular conditions of component (B) chain extension means (C) of 10, too altogether which can be used: 1 to 1: 10, in particular of 1: 1 to 1: 4, whereby the hardness of the TPU with increasing content of (C) rises.</p>
- <p>Preferred for the production of the TPU also chain-longer (C) is used.</p>
- <p>The conversion can take place with usual characteristic numbers, preferentially with a characteristic number from 60 to 120, particularly preferentially with a characteristic number from 80 to 110. The characteristic number is defined by the relationship of groups of isocyanates of the component (A) altogether used during the conversion to the groups, i.e. the active and on water open, reactive opposite isocyanates, the components (B) and (C). With a characteristic number of 100 (A) an active hydrogen atom, i.e. a function reactive opposite isocyanates, the components (B) and on a group of isocyanates of the component (C) comes. With characteristic numbers over 100 are present more groups of isocyanates than OH groups.</p>
- <p>The production of the TPU can in the well-known procedures continuously, for example with Reaktionsextrudern or the volume procedure after One SHOT or the Prepolymerverfahren, or intermittent after the well-known Prepolymerprozess to take place. With these procedures the components (A), coming to the reaction, can be mixed, (B) and if necessary (C), (D) and/or (E) successively or at the same

time with one another, whereby the reaction begins directly.

<p>With the extrusion procedure the structure components (A) are if necessary introduced, (B) as well as (C), individually or as mixture into extrusion, e.g. at temperatures from 100 to 280°C, preferably 140 to 250°C brought to the reaction, which received TPU extruded, cooled down and granulated (D) and/or (E).

<p>The processing according to invention manufactured of the TPUs, which are usually present as granulates or in powder form, to the desired foils, shaped parts, roles, fibers, linings in automobiles, hoses, connectors, bellows, trailing cables, sheaths, seals, belts or damping elements takes place in usual procedures, e.g. injection moulding or extruding.

<p>For the stabilization of PU and the components are brought (i) to (iv) into the PU. The stabilized PU according to invention contain the stabilizer mixture according to invention.

<p>In a preferential execution form the PU which can be stabilized contains generally of 0.1 to 5 thread % on anti-oxide to (i), related to the total weight of the PU.

<p>If the TPU which can be stabilized is a Polyether TPU with a shore hardness of small shores 54 D, anti-oxide to (i) usually in concentrations from 0,1 to 5 the weight percentage (thread %), prefers 0.1 to 1 thread %, particularly prefers 0.5 to 1 thread %, related to the total weight of the TPU begun.

<p>If the TPU a polyester TPU or a Polyether TPU with a shore hardness or equal shore 54 D, which can be stabilized, is larger, anti-oxide to (i) usually in concentrations from 0,1 to 5 thread %, prefers 0.1 to 1 thread %, particularly prefers 0.25 to 0.5 thread %, related to the total weight of the TPU begun.

<p>The neck connections (ii) to the stabilization of PU usually assigned in concentrations from 0,1 to 5 thread %, prefers 0.1 to 3 thread %, particularly prefers 0.1 to 1 thread %, related to the total weight of the PU.

<p>The UV absorbers (iii) for the stabilization of PU usually in concentrations from 0.01 to 2 thread %, prefers 0,05 to 1 thread % particularly prefers 0.15 to 0,25 thread %, related to the total weight of the PU, begun.

<p>The phosphorus connections (iv) are inserted for the stabilization of PU usually into concentrations from 0.01 to 5 thread %, preferentially from 0,02 to 0.5 thread %, particularly preferentially from 0,05 to 0.25 thread %, related to the total weight of the PU.

<p>If the TPU is a polyester TPU, then preferentially additionally a hydrolysis protective agent is added. Preferential hydrolysis protective agents are polymere and low-molecular Carbodiimide. Hydrolysis protective agent generally in a concentration from 0,05 to 5 thread %, prefers 0.2 to 2 thread %, in particular 0.5 to 1 thread %, related to the total weight of the TPU, metered.

<p>For the production of the PU according to invention, containing the four components (i) to (iv) the stabilizer mixture according to invention, different procedures are possible.

<p>The four components (i) to (iv) the stabilizer mixture can be

metered to the synthesis of the PU to the raw materials, preferentially if the components (i) to (iv) with the basic materials of the PU are mixable. For example the components can be admitted (i) to (iv) to the polyole component (B) or the isocyanate component (A). Likewise it is possible that different stabilizer components different components are admitted for the production of the PU. For example the components can be added (i) to (iii) to the polyole component (B) and the stabilizer component (iv) of the isocyanate component (A).</p>

<p>The stabilizer components (i) to (iv) can be metered also during the synthesis of the PU, e.g. the TPUs. For example the four stabilizer components (i) can, (ii), (iii) and (iv) individually to the Eduktstroemen of the reactor, and/or if the TPU is manufactured over a reaction extruding procedure, directly into extrusion to be proportioned. Particularly favourably is it here, if the four active substance components before the dosage can be mixed and be metered then as a finished Vormischung.</p>

<p>The moreover the four components can be given (i) to (iv) the stabilizer mixture according to invention only with the processing, e.g. with an extruding or an injection moulding process to the TPU. It is particularly favourable also here, if the four active substance components before the dosage can be mixed and be metered then as a finished Vormischung.</p>

<p>Finally the four components of stabilization can be trained also in high concentration in a TPU. This concentrate is then granulated and metered as additive during the processing of a not-stabilized TPU.</p>

<p>Thus the procedure according to invention for the production of stabilized PU covers the conversion of</p>

<p>A) Polyisocyanaten also</p>

<p>b) connections with at least two hydrogen atoms reactive opposite isocyanates and</p>

<p>C) if necessary chain extension means,</p>

<p>D) if necessary catalysts and.</p>

<p>e) if necessary additives,</p>

<p>thus characterized that a phenolic anti-oxide to (i), a neck connection (ii), a UV absorber (iii) and a phosphorus connection (iv) or several of the components A) to e) or the PU resulting from the conversion of the components A) to e) to be admitted, whereby the addition of the connections can take place (i) to (iv) separately or in the mixture.</p>

<p>The PU according to invention, in particular thermoplastic PU are used belts or damping elements preferentially for the production of form articles, preferentially by foils, soles, roles, fibers, linings in automobiles, wiper blades, hoses, connector, bellows, trailing cable, sheaths, seals, whereby these exhibit the initially represented advantages.</p>

<p>The invention is to be illustrated on the basis the following examples.</p>

<p>Materials and devices</p>

<p>UV test accomplished equipped with a QUV of devices of the company q-panel lab Products, with a UVA fluorescent lamp UVA 340 with an intensity maximum with 340 Nm.</p>

<p>UV test according to DIN 75,202 accomplished with an AtlasCI 35 A xenon weather more ometer.</p>

<p>The Yellowness indices with a farbmessgeraet Hunterlab Ultra Scan Irganox and® Tinuvin are® certainly trade names of the Ciba speciality chemistry Lampertheim GmbH Naugard® is a trade name of the UniroyalChemical.</p>

<p>Uvinul® is a trade name of the BASF corporation, Ludwigshafen.</p>

<p>Example 1</p>

<p>Into a 2-l-Weissblecheimer 1000 gram of a Polyesterols (LP1010, BASF corporation) on 80°C were heated. Subsequently, the addition of the stabilizers took place under agitating. Kind and quantity of the stabilizers are summarized in table 1. Afterwards 88 g 1,4-Butandiol were admitted. After following heating up of the solution on 75°C 500 g 4,4'-mdi (Methylendiphenyldiisocyanat) were admitted and agitated so for a longtime, until the solution was homogeneous. Subsequently, the reaction mass was poured into a flat bowl and annealed with 125°C on a heating plate 10 min. Afterwards the developed schwarte in a heizschrank was annealed 24 hours with 100°C. After granulating the casting plates these were converted on a jet moulding machine to 2mm of spraying plates. The product has a shore hardness of shore85 A.</p>

<p>To the comparison the attempts V 1,1, 1,2, 1,6, were accomplished 1,11 and 1,13 which does not contain stabilizer mixture according to invention. Additionally the hydrolysis protection additive Elastostab H01 (Elastogran GmbH) contain table 1 Uebersicht over® Stabilsatorgehalt the all products</p>

<p>Example 2</p>

<p>The spraying plates from example 1 were illuminated according to DIN 75202 and/or in a QUV test equipment (UVA fluorescentlamp Uva-340). Subsequently, the Yellownessindex of the sample was measured. The results are summarized in table 2. One compares</p>

<p>the Yellownessindices of the sample 1,1 (0-Probe) and the further comparison samples with those according to invention stabilized of the samples, becomes the effectiveness of the stabilizermixtures according to invention clearly.</p>

<p>From measurement Yellownessindex samples before exposure comes out besides clearly that all samples, which contain the combination according to invention out anti-oxide to, of UV absorbers, NECK and phosphit show with same quantity of the same UV absorber a smaller initial discoloration, than samples, which contain only one combination out anti-oxide to, of UV absorbers and NECK. Table Ergebnisse of the exposure of the samples from example 1</p>

<p>Example 3</p>

<p>Into a 2-l-Weissblecheimer 800 g of a Polyesterols (LP 1010, BASF corporation) on 80°C were heated. Subsequently, the addition of the stabilizers took place under agitating. Kind and quantity of the stabilizers are specified in table 3. Subsequently, 174 g 1,4-Butandiol were admitted. Afterwards the solution was warmed up to 75°C. Then 688 g 4,4'-mdi were admitted and agitated so for a long time, until the solution was homogeneous. Subsequently, the reaction mass was poured

into a flat bowl and 10 min on a 125°C is called heating plate annealed. Followed 24 an hour annealing of the schwarte with 100°C in a heizschrank. After granulating the casting plates these were converted on a jet moulding machine to 2 mm of spraying plates. The products have a shore hardness of shore 60D.

To the comparison the attempts V 3,1, 3,2, were accomplished 3,6, 3,11 and 3,13, no stabilizer mixture according to invention was contained. Table 3 Zusammenfassung stabilizer contents all samples contain additionally the hydrolysis protection additive Elastostab H01® (Elastogran GmbH)

Example 4

The spraying plates from example 3 were illuminated according to DIN 75,202 and/or in a QUV test equipment (UVA fluorescent lamp Uva-340). Subsequently, the Yellownessindex of the sample was measured. The results are summarized in table 4. If one compares the Yellownessindices of the sample 3,1 (0-Probe) and those of the other comparison attempts with those of the stabilized samples, the effectiveness of the stabilizer mixtures according to invention becomes clear.

From measurement Yellownessindex samples before exposure comes out besides clearly that all samples, which contain the combination according to invention out anti-oxide to, of UV absorbers, NECK and phosphit show with same quantity of the same UV absorber a smaller initial discoloration, than samples, which contain only one combination out anti-oxide to, of UV absorbers and NECK.

Table 4 Zusammenfassung of the exposure of the samples from example 3

Example 5

120 g of a polyethylene glycol (Pluriol E 200, BASF corporation) (MW: 198,58 g/mol; 0.6043 mol) became with 346,3 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl) propionsaeuremethylester (292.4 g/mol; 1.1844 mol) as well as 1000 ppm Kaliummethyllat into a four-neck piston given. The substances were heated under a permanent nitrogen stream on 145°C. Developing methanol was abdestilliert. The conversion was pursued up to the complete conversion of the materials used by means of GPC. Afterwards thereaction mixture on 90°C was cooled down and given to 850 ppm phosphoric acid for reaction mixture. It was agitated 30 min, then 3% water (related to the total beginning) for mixture were metered and 60 min were agitated. Subsequently, the water under vacuum was separated with 140°C and the stabilizer by filtration was released from the developed salt crystals. The in such a way manufactured stabilizer is amorphous and liquid.

Example 6

From the stabilizer as Tinuvin 765, manufactured in example 5, Tinuvin 571 and Naugard P became in the relationship 2: 1: 1: 1 a mixture manufactured.

The individual components were weighed into a schraubdeckelglas and heated afterwards on 80°C. After the heating phase the components were mixed homogeneous for 30 seconds with an KPG agitator. The in such a way received

product was so lowviscous with 80°C that it with appropriate pumps without problems

to be promoted could. The mixture is optically homogeneous also after cooling on ambient temperature, so that it comes to no separations in this system, which represents technologically a large advantage, since the mixture can be metered in such a way over only one metering unit to the polymer.

Example 7

In a tinplate bucket 250 g PTHF became 1000 (polyether MW:1000 g/mol, BASF corporation) on 80°C heated. Subsequently, the addition of the stabilizer mixture as well as 31 g 1,4-Butandiol took place under agitating. After following heating up of the solution on 85°C 150 g 4,4'-mdi were admitted and agitated so for a long time, until the solution was homogeneous. Subsequently, the reaction mass was stored into a flat bowl poured then the heating table hot for 10 min on one on 125°C. Subsequently, the in such a way received casting plate in a heizschrank 24 h was annealed with 100°C. The schwarte was granulated thereafter in a mill. The in such a way manufactured concentrate can be metered for the stabilization of TPU during the processing.

- <text pat-type="claims">

- <list type="numbered">

1. Stabilizer mixture, containing

1. anti-oxide to,

2. a neck connection,

3. a UV absorber and

4. Phosphorus connection.

2. Stabilizer mixture in accordance with requirement 1, by the fact characterized that anti-oxide to (i) in a quantity from 10 to 50 thread %, the neck connection (ii) in a quantity from 10 to 50 thread %, the UV absorber (iii) in a quantity from 1 to 50 thread % and the phosphorus connection (iv) are used in a quantity from 1 to 50 thread %, related to the total weight of the stabilizer mixture.

3. Stabilizer mixture in accordance with requirement 1 or 2, by the fact characterized that it acts with anti-oxide to (i) around a phenolic anti-oxide to.

4. Stabilizer mixture in accordance with one of the requirements 1 to 3, by the fact characterized that it acts during the neck connection (ii) around a oligomere neck connection with a molecular weight of more largely 400 g/mol.

5. Stabilizer mixture in accordance with one of the requirements 1 to 4, by the fact characterized that it concerns with the UV absorber (iii) a UV absorber on basis of a Benzotriazols.

6. Stabilizer mixture in accordance with one of the requirements 1 to 5, by the fact characterized that it concerns during the phosphorus connection (iv) a Organophosphorverbindung of the trivalenten phosphorus.

7. Use of the stabilizer mixture after one of the requirements 1 to 6 for the stabilization of PU.

- 8. PU, containing stabilizer mixture in accordance with one of the requirements 1 to 6.**
- 9. PU according to requirement 8, by the fact characterized that anti-oxide to (i) in a quantity from 0,1 to 5 thread %, the neck connection (ii) in a quantity from 0,1 to 5 Gew,%, the UV absorber (iii) in a quantity from 0,01 to 2 thread % and the phosphorus connection (iv) are used in a quantity from 0,01 to 5 thread %, related to the total weight of the PU.**
- 10. Procedure for the production of stabilized PU byconversion of A) Polyisocyanaten by b) connections with at least two hydrogen atoms and C reactive opposite isocyanates) if necessary chainextension means, D) if necessary catalysts and e) if necessary additives, thereby marked that a phenolic anti-oxide to (i), a neck connection (ii), a UV absorber (iii) and a phosphorus connection (iv) or several of the components A) to e) or the PU resulting from the conversion of the components A) to e) to be admitted, whereby the addition of the connections can take place (i) to (iv) separately or in the mixture.**
- 11. Use of the PU in accordance with requirement 8 or 9 for the production of foils, soles, roles, fibers, linings in automobiles, wiper blades, hoses, connectors, bellows, trailing cables, sheaths, seals, belts or damping elements.**

</list>

</text>

</content>

</contents>

</rec>

</database>